

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-125802**

(43)Date of publication of application : **14.05.1990**

(51)Int.Cl.

B22F 3/14

B29C 67/04

C04B 35/64

(21)Application number : **01-049768** (71)Applicant : **OKAZAKI KENJI**

(22)Date of filing : **01.03.1989** (72)Inventor : **OKAZAKI KENJI**

(30)Priority

Priority number : **88 162591** Priority date : **01.03.1988** Priority country : **US**

(54) METHOD FOR SINTERING AND COMPACTING POWDER AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable sintering without losing an excellent structure by superrapid cooling, at the time of compacting and sintering superrapidly cooled powder of molten metals or alloys to compacting and sintering, by charging it into a vessel made of ceramic and energizing under specified high voltage at a high electric current in a short time while it is pressurized.

CONSTITUTION: A molten alloy is superrapidly cooled by a water atomizing method, a gas atomizing method or the like, and even elements which hardly enter into solid solution in an equivalent state largely enter into solid solution, also, supersaturated solid solution elements are uniformly and finely dispersed and precipitated by the subsequent heat treatment, and a part of the structure is made amorphous to produce fine powder of metals or alloys having excellent physical properties. At the time of compacting and sintering this fine powder without losing its excellent structure by the rapid cooling, the fine powder is charged into a vessel made of ceramic, a high electric current of 50 KA/cm² is flowed therein under >3KV voltage in a short time of 10 to 500 micro seconds in an electric circuit having a capacitor of large capacity while it is pressurized from the upper part, and sintering is executed. The metal powder sintered body free from deterioration in the excellent characteristics by the superrapid cooling can be produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-125802

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月14日

B 22 F 3/14
B 29 C 67/04
C 04 B 35/641 0 1 A 7511-4K
6845-4F
D 8618-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 粉末の焼結・成形方法およびその装置

⑯ 特 願 平1-49768

⑰ 出 願 平1(1989)3月1日

優先権主張 ⑱ 1988年3月1日 ⑲ 米国(US) ⑳ 162,591

㉑ 発 明 者 ケンジ オカザキ 米国 40356 ケンタツキー州 ニコラスビル キヤンド
ルウッド ドライブ 62㉒ 出 願 人 ケンジ オカザキ 米国 40356 ケンタツキー州 ニコラスビル キヤンド
ルウッド ドライブ 62

㉓ 復代理人 弁理士 本庄 武男

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

粉末の焼結・成形方法およびその装置

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 型内に充填した粉末に対し、電極を介して
3KV以上の高電圧でかつ50KA/cm以上
の高電流を10~500マイクロセカンド(μ sec)の短時間の間に通電することを特徴
とする粉末の焼結・成形方法。(2) 電源とキャパシタより構成され、高電圧電
流を供給する電源部分、瞬間的に高圧電流を
流すスイッチ部、処理に供する電圧・電流な
どの数値をモニターする測定部分、および粉
体に通電を行う電極部分よりなる急冷粉末の
固化成形装置。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は、水アトマイズ、ガスアトマイズ、メ
ルトスピニング等、材料の凝固速度が通常の溶製
材の凝固速度($10^{-2} \sim 10^0$ °C/sec)に較べてはるかに速い($10^1 \sim 10^3$ °C/sec)急冷
プロセスで得られる材料の焼結・成形方法及び装
置に関するものである。

(従来技術)

水アトマイズ・ガスアトマイズ・メルトスピ
ニングなど材料の凝固速度が通常の溶製材の凝固速
度($10^{-2} \sim 10^0$ °C/sec)に較べて、はるか
に速い($10^1 \sim 10^3$ °C/sec)急冷プロセス
で得られる材料の凝固組織は均質・微細で、材料
によっては通常の溶製法では得られないような非
平衡相を得る事も可能であるし、また合金元素の
組合せと凝固速度によってはアモルファス相の出
現をも期待できる。急冷プロセスの採用により平衡状態図ではほと
んど相互に固溶度を持たない元素をマトリクスに
多量に固溶せしめて、固溶体強化による材料特性
の向上を狙ったり、あるいは急冷後の熱処理でマ
トリクスに過飽和に固溶している成分を均一微細
に析出させて分散強化することが広く試みられる
ようになって来た。

Al-Fe の微細相を分散させて強化している Al-Fe-Ce, Al-Fe-Mo, Al-Fe-V-Si などは上記の例に相当する。

また、Fe-B-Si, Fe-Ni-B などの材料がメルトスピニングや水アトマイズ法でアモルファス材として作製され、電磁気材、耐蝕材、あるいは耐摩耗材として期待されている。

粉末化する事によって合金元素の添加量を増したり、組織を均一微細にして加工性を上げることによって役立っている。IN100, ASTROLOY などの超合金粉末あるいは各種の高合金鋼粉 Ti 合金粉なども急冷プロセス粉である。

以上のように急冷粉末を原料とする材料は急冷材故に強度上あるいは特定の機能の上で優れた特性を持っているが、思った程に商用化されていないのが現状である。

〔従来技術の問題点〕

この原因の一つは、実用に供するような形状に加工するべく加熱加工を施すと、急冷組織が損なわれるためである。

3

＋バシタより構成され、高電圧電流を供給する電源部分、瞬間的に高圧電流を流すスイッチ部、処理に供する電圧・電流などの数値をモニターする測定部分、および粉体に通電を行う電極部分よりなる急冷粉末の固化成形装置である。

〔作用〕

本発明は高圧電流を瞬間的に粉体に流し、粉体の接触部に放電に伴う物理化学現象を生ぜしめ、粉体の冶金結合を促すもので、放電時に粉体に対して、加圧を加えずとも電磁気力によってある程度の密度上昇は期待できるが 90% を越すような密度を要求する場合には粉体に対しての加圧が併せて行われる。

粉体粒子の接触部における物理化学的な現象は、次の 4 段階で生じると考えられる。

- i) 高電圧がかけられる事によって本来絶縁体である酸化物が半導体あるいは導体化して、発熱するに伴い酸化物とマトリクス（多くの場合は良導体である金属）の間に熱が蓄積される過程
- ii) 発熱により、局所的な溶融および気化が生じ、

固化成形の方法として HIP・ホットプレス熱間押出などが有効であるが、いずれの急冷材料も従来材に較べて強度が高く、しかもほとんどの場合、耐熱性が高いので、加工可能とするためには、高温に加工予熱する必要がある。この為に分散相の粗大化や粒成長が生じて急冷材本来の特性が失われている。またアモルファス材では、晶質化温度 (T_g) が加工温度域よりも低い温度にあるためアモルファス材の固化はほぼ不可能と考えられて来た。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は急冷材の特性を保持しつつ固化成形し、実用に供そうとするものである。

即ち、本発明に係る焼結・成形方法は、型内に充填した粉末に対し、電極を介して 3KV 以上の高電圧でかつ 50KA/cm² 以上の高電流を 10～500 マイクロセカンド (μsec) の短時間の間に通電することの特徴とする粉末の焼結・成形方法である。

また、本発明に係る固化成形装置は、電源とキ

4

物理的に酸化物が除去される過程

iii) ネックの形成

iv) ネックの成長

上記 4 過程はマイクロ・セカンドのオーダーで瞬時に行われる。

通電によって局所的な溶融や気化が生じていると見なされているにも拘らず、処理材の急冷特性が保持されるのは、粉末粒子のごく表層部あるいは接触部分のごく一部で溶融・気化が生じ、生じるとともに周囲の材料部分をヒート・シンクとして急速凝固・急速冷却が行われるからである。

このため本発明の処理を受けた材料には急冷粉末では、急冷組織があるいは他の粉末でも元の粉末の組織が保持されるだけでなく、粉末の状態では備っていなかったような超急冷組織が観察されている。

例えば Al-Fe 合金では 10^6 程度の凝固速度では、得られないとされているアモルファス相が処理後の Al-Fe 合金に存在が確認されている。

従って急冷材がその急冷特性を維持しながら固化成形される条件は、放電が正常に行われる条件下において高圧電流を瞬間的に粉体に付与する事である。

付与する電圧は実験の結果 3 K V ないし 30 K V の範囲が適しており、3 K V 以下では粉体の十分な固化が望めないし、30 K V 以上では許容量以上の溶融が生じ急冷組織の損なわれることが確認されている。

通電時間はこれも実験の結果 10 ~ 500 マイクロ・セカンドが良いと判明している。10 マイクロ・セカンド以下では、粉体の十分な固化が望めず 500 マイクロ・セカンド以上では、多量のジュール熱の発生によって急冷組織が損なわれる。

通電の雰囲気は大気中でも保護ガス雰囲気でもあるいは真空中でも良いが、例えば減圧下でグロー放電などの生じる領域では、放電がプラズマ状のガスを媒体にして行われるため、この発明で期待している粉末粒子接点における物理化学現象による冶金結合を得る事は困難である。グロー放電

7

3 m Ω (ミリ・オーム) であるが、この条件下では、粉体の抵抗値が 30 から 100 ミリ・オームの範囲で高密度の得られる事が実験によって判っている。

粉体の成形に際して、粉体を導電性のある黒鉛型内に充填して黒鉛型および加圧パンチを電極として通電を行い放電とジュール熱による焼結で粉体を固化する方法は、放電焼結方法として知られている。

しかしながら従来の放電焼結法は例えば特開昭 57-578027 号のように通電を通常 1 ないし 20 秒間、長い場合には数分間行っており、本発明のような瞬間的な通電とは焼結の原理が基本的に異なっている。

従来の放電焼結では焼結の主体がジュール熱であり、通電によって粉体の温度が焼結温度まで全体として高められることが明らかである。

一方、本発明は、高温に発熱する部分を粒子の一部分に限定しており、併せて迅速な周辺への熱の放散によって、通電処理後であっても、処理粉

域での処理は避けねばならない。

大気中での通電であっても局所的な加熱である事から酸化を懸念する必要はない。むしろ、粉末の状態で表面を覆っている酸化被膜は、本発明の処理によって瞬時に除去されるため、粒子の結合部にはもはや酸化被膜に縁取りされた P P B (PRIOR PARTICLE BOUNDARY) は存在しない。

粉体をガラス・パイプの中に無加圧充填して、本発明の処理を行っても 60 ~ 70 % の密度を期待できるが、90 % を越すような密度を得ようとする場合には粉体を型内で加圧してやる必要がある。粉体をどの程度の加圧力で押すかは、粉末の組成によって異なるが、加圧時の密度が 60 % 以下の方が処理後の到達密度の点で良い結果が得られている。これは圧下の程度をあまり高めると粉体同志がメタリックに接しすぎて、粉体の抵抗値が低下してしまい、通電の為の回路の固有抵抗と近くなりすぎて、有効に通電が生じなくなるためである。

この実験に用いている放電回路の固有抵抗は約

8

体の温度は人が手を触れる事のできる 40 °C 以下の温度でしかない。

局所的な溶融を利用する点では、粉体に高速プロジェクトイルを衝突させたり、爆薬による衝撃波を粉体にぶつけて固化を図る高エネルギー成形法と似ている。この方法ではエネルギー入力量を上手くコントロールしてやると粉末の粒子表面で局所溶融が瞬間的に発生し、その後熱が周辺に吸収されて溶融部が急速凝固するので、従来の粉末状態以上に急冷された凝固組織が得られる場合がある事が報告されている。

しかしながら、この方法では、付与するエネルギーを調節するのが難しい上、粉体の充填の状態によってエネルギーの吸収のされ方が異なり、実用に供するような重量の粉体を均一に固化することは現在の所困難とされている。

粉体に直接放電を生じさせて粉体を焼結しようとの試みも、何人かの研究者によって行われている。

例えば明智および原 (チタニウム Vol. 80, P2265

(1982)) は 2 ないし 5 ボルトの低圧電源を用いて、0.5 ないし 3 秒間の放電を 1000 kg/cm^2 で加圧中の Ti 粉末に加え、96% の密度に成形できたと報告している。

齊藤(東京工業大学技報(紀要) Vol.120, P137 (1974)) らは $60 \mu\text{F}$ のキャパシタを用いて 15 K V の電圧を 600 kg/cm^2 で加圧した Al 粉体に放電すると酸化皮膜が除去されるため、放電しない場合より活性化の効果により 12% 密度が向上したと記述している。

実験の条件の上では AL-Hassan(International Journal Mechanical Science Vol.18, P37(1976)) らの研究が本発明に近い値を用いている。バイレックス・ガラスのチューブに鉄粉をタップ充填して、内部を真空排気した上で両端に電極をセットして密封し、電圧 20 K V 下で 100 マイクロ・セカド通電を行って 60% 密度の多孔質のバーを得ている。

本発明の通電処理でも Ti 粉の成形を試みているが、無加圧で 80%、明智、原らが用いている

11

心アトマイズ法、ペンダント・ドロップ法、メルト・ドラッグ法、メルト・エクストラクション法、メルト・スピニング法、など溶湯を粉化あるいは薄肉のリボン、フレーク、ピン状にして $10^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上の凝固速度で凝固させた材料で、通常リボン状のものは 1 mm 以下のサイズに機械粉碎して固化に供される。また、急冷粉末材以外の粉末にも本発明が適用可能なことは勿論である。

材料としては、あらゆる組合せの元素およびその合金が処理の対象になり得るが、電気的良導体でなければならない。また逆に、金属だけでなく導伝性のあるプラスチックやセラミクスも当然、処理対象に含まれる。

固化成形される粉体のサイズ・形状には原理的に制約がない。固化は粉体間の局所加熱によるので、通電するビレットの径が増せば同等のエネルギーを付与するために入力電力を増す必要はあるが、基本的な固化挙動に変わりはない。複雑形状の部品を固化する場合には電極設計に十分配慮を行い、粉体内で均一な通電を行わせるように図ればこれ

13

圧力の $1/10$ 以下である 75 kg/cm^2 の加圧下で 95% の密度を得ており、両者は利用した固化成形のメカニズムが違なると判断される。

齊藤らの論文では、放電時間や放電雰囲気的重要性について言及しておらず定かではないが、本発明の通電処理では齊藤らの用いた荷重の $1/10$ で 20% 以上の密度向上を得ており、齊藤らは、通電時間および通電雰囲気あるいはいずれか一方の重要性に気づいていなかったのではないかと思われる。

AL-Hassan らの場合、文献でも述べているように、粉体の成形にはグロー放電を用いており、本発明の固化機構とは異なっている。

本発明を行うに当たっての実験でも、型内を真空に排気して加圧通電を行っているが、グロー放電が生じる減圧域では、固化のされかたが不均一かつ不十分で粉体の固化成形の条件として不適切であることが確認されている。

ここで言う、急冷粉末材とは、水アトマイズ、ガスアトマイズ、回転電極法、回転カップ法、遠

12

も原理的に同じと見てよい。

成形方法として、あらゆる加圧方法が対象と成り得るが、実用的には通電時間が非常に短いので、通電時間と同期させて動圧をかけるのは困難である。

1 軸、多軸あるいは等方的な静圧をかけておいて、瞬間的な通電を付与する方がよい。通電は 1 回でも、何回か繰り返しても良いが、一度放電が生じるとその部分の抵抗値が激減するので、同一場所を何度も同じ状態で処理するのは有効ではない。

この方法で固化成形される製品としては大きなものでは静水圧プレスとの組み合わせでロール材、超合金や高速度鋼粉のビレットあるいはプレスとの組み合わせでコンロッドやベリアングと言った部品類が対象になる。

成形によって得られる材料も、単一組成に限定する必要はなく、分散強化材のような異なる粉末材を混ぜ合わせた材料から部分的に異種の粉末を配置した Dual phase 部品まで成形可能で、また Dual

14

phase の場合の一方に溶製材を使用しても良い。

本発明の方法は、瞬間的な通電によることから、異種材の境界部に有害な相が形成する時間の余裕がないのでDual phase製品や複合材あるいは接合材の用途にとりわけ他の加熱時間の永いプロセスより適していると言える。

急冷粉末の固化成形のための装置の回路図と装置の配置図を示した。

本発明での装置上の要点は、高電圧の電流を瞬時に供給できる機構としてのキャパシタの採用と、瞬時に通電できる真空イオン・スイッチの採用である。真空イオン・スイッチは電極をガラス管の中に封じ込めて、真空排気して行き、グロー放電域でプラズマ・イオンを介して通電させようとするもので電圧電流を瞬時に流す事が可能である。

処理条件を8KV以下に出来る場合には、真空イオンスイッチ部分にサイロトロンあるいはイグニトロンといった比較的容易に通電時間やサイクルをコントロールできるスイッチを使用する事も可能である。

15

尚この場合の放電時間は100 μ sec が用いられた。

② 同じAl-Fe-V粉2gを第2図に示すように5mm \times 50mmの長方形のセラミクス型内に厚み2.5mmに充填し5.6 \sim 7.8MPaの圧力をかけた。この状態で電圧を2, 2.9, 3.6, 4.3, 5KVと変えて放電によって試片を作製してその密度、組織などを調査した。

この結果、2KVの条件では放電しても粉体はバラバラに潰れうまくネック形成していないことが判明した。2.9KV以降では電圧を上げるに伴い密度が上昇し、5KVでは95%に達する成形体が得られた。

冶金的な結合が十分になされるようになっていくかどうか知るため電気抵抗を調べると、処理前に電気抵抗のレベルが70 \sim 122m Ω であったのが、処理後に2 \sim 8m Ω に下がっており、メタリックな結合が十分なされたと見ることができる。

又、同じ粉末と同じ装置を用いて、通電処理における電流密度と成形体の密度との関係を図3、

(実施例)

① メルト・スピニングによって作製したAl-Fe-V合金リボンを機械粉砕によって60Meshの粉末とし、この粉末2gを直径 ϕ 6mmのバイレックス管にタップ充填して、両端に電極をセットして大気中で処理を行った。処理に当たっては、処理電圧を20, 25, 28および30KVの4種類を選んだ。

充填時45%密度であった粉体は60%以上に密度上昇し、20, 25KVの処理電圧の粉体では、処理材の顕微鏡組織はすべて粉末の状態に得られた以上に均一な急冷組織を示した。

すなわち、実験に供した粉末には、化学エッチングによって腐蝕されるB組織と急冷凝固組織で簡単に腐蝕されないA組織が含まれていたが、20および25KVの処理条件下ではいずれも処理材のネック部の顕微鏡組織はA組織を示した。28KVの条件下ではネック部の1部B組織が見られ、30KVでは組織に大幅な溶融の痕跡が認められた。

16

4に示す。

図3から60%以上の密度を得るためには1KJ以上のエネルギーが必要であることが分かり、更に図4から1KJ以上のエネルギーを得るためには少なくとも50KA/cm以上の電流が必要であることが分かる。

③ 酸化被膜の除去機構を解明する目的で入手したNi粉(ϕ 100 \sim 150 μ)を大気中で加熱処理して一粉末粒子当たり0.3 μ の厚みの酸化被膜をつけ、この粉末をバイレックスガラス管に充填して、大気中3 \sim 6KVの電圧条件下で放電を行った所、Ni粉は60%の密度で固化し、実験前に得られた酸化処理されたNi粉体の電気抵抗値30M Ω は放電処理後に4 \sim 10m Ω に低下した。ちなみに購入ままのNi粉体の電気抵抗値は100 Ω であり、放電により厚い酸化被膜が除去されただけでなく非常に清浄なメタル表面を得ることができることと認められた。

④ メルト・スピニングによって作製したFe₇₃B₁₃Si₁₄のアモルファス・リボンを粉砕して

17

18

粉末とし、これをバイレックスのガラスチューブに充填して10KVの電圧をかけて放電を行い、処理後の粉末材の成分組成に変化はないか測定を行ったが、処理後もアモルファスの組織が処理前と同じに保持されていることが確認された。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)は本発明を実施するための装置の概要を示すブロック図、第1図(b)は本発明の一実施例に係る固化成形装置の等価回路図、第2図(a)、(b)、(c)はそれぞれ本発明の一実施例に係る成形工程を説明するための装置の斜視図、側断面図、正断面図、第3図及び第4図はそれぞれ別の実施例における電流密度と成形体密度の関係を示すグラフである。

出願人 岡崎 謙二

代理人 弁理士 本庄 武男

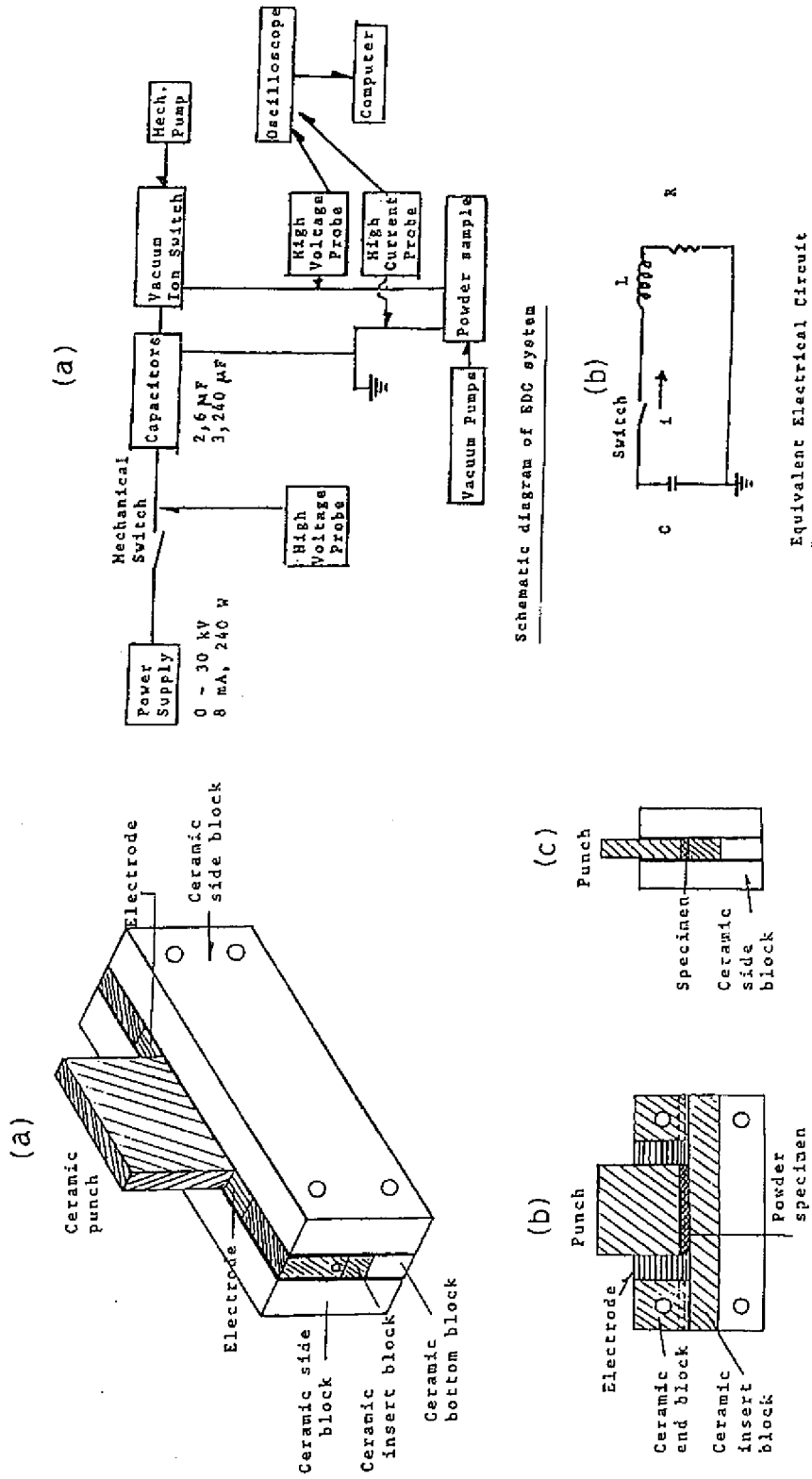


Figure 1 Schematic diagram of EDC and its equivalent circuit.

Figure 2 Schematic diagram of ceramic die setting for electro-discharge compaction

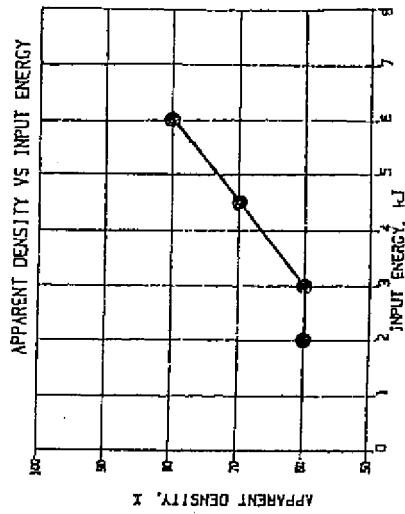


Figure 3 Apparent density of powder compact versus input energy.

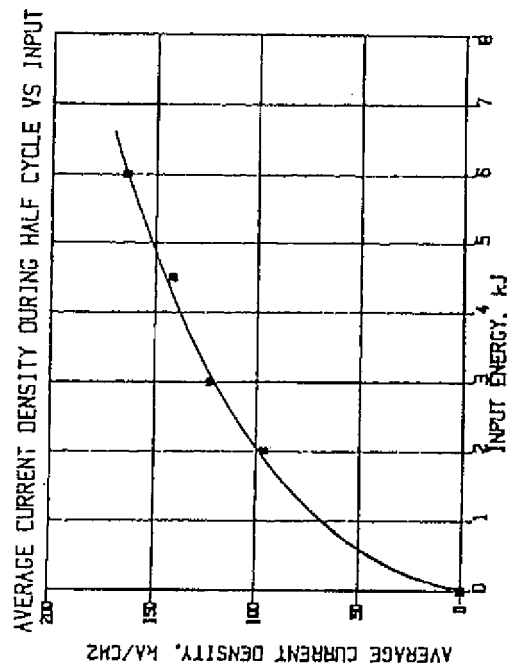


Figure 4 Average current density versus input energy for electro-discharge compaction of powders under pressure.